

IONBOMBÁZÁS HATÁSAINAK VIZSGÁLATA AUGER ELEKTRON SPEKTROSKÓPIAI MÉLYSÉGI FELTÉRKÉPEZÉssel

Doktori értekezés tézisei

KÓTIS LÁSZLÓ

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Fizika doktori iskola

Doktori iskola vezetője: Dr. Csikor Ferenc, egyetemi tanár

Anyagtudomány és szilárdtestfizika program

A program vezetője: Dr. Lendvai János, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Menyhárd Miklós, tudományos tanácsadó

MTA TTK

Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

Budapest 2012

Bevezetés és Célkitűzések

A gyorsított ionok kölcsönhatása szilárd anyagokkal már több mint száz éve felkeltette az érdeklődést, ez volt a katódporlasztás jelensége. Mára mindennapivá vált a különböző ion – szilárdtest kölcsönhatásokon alapuló új és újabb technikák alkalmazása az iparban és a tudományban. A munkám során a kölcsönhatáskor lezajló folyamatok közül két főbb folyamat kísérleti tanulmányozását választottam ki.

Ezek közül az első az ionbombázásos anyageltávolítás – vagyis az ionporlasztás. Az ionporlasztás természetének vizsgálatánál az úgynevezett porlasztási hozamot, amely tekinthető az adott anyag fizikai paraméterének, használják jellemzésre. Példaként említem meg, hogy ennek a paraméternek az ismerete igen fontos ahhoz, hogy olyan szerkezetek élettartamát melyek alkotóelemei ionbombázásnak vannak kitéve megjósolhassuk. Ilyenek a reaktorok belső alkatrészei, a műholdak ionhajtóművei, gyorsítók stb.. A kialakult anyagvizsgálati módszereknél is szükséges a paraméter értékének és viselkedésének ismerete. Például a Transzmissziós Elektronmikroszkópia (TEM) ionporlasztásos mintakészítésnél és felület érzékeny spektroszkópiákkal kombinált mélységi feltérképezésnél (mélységi profilírozás).

A porlasztás analitikus elméletének megértésében jelentős szerepe volt P. Sigmund munkájának 1969-ben amihez igen gyorsan csatlakoztak különböző numerikus közelítések. A kísérleti eredmények irodalmát feltárva láthatjuk, hogy mostanra több könyvnyi porlasztási hozam adat gyűlt össze gyakorlatilag az utóbbi négy évtized alatt. Ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy az adatok nagy többsége általában merőleges ionsugár beesésre és a reaktorokban jelenlévő ion – anyag párosításokra vonatkozik (H , D , ${}^4He \rightarrow C$, Be , B). Kevésbé találkozunk kísérleti adatokkal más ionsugár beesési szögekre, például sűrűlódó ionbeesésre és a kisebb ionenergiájú tartományban néhány 100 eV és néhány keV között, és így a porlasztási hozam viselkedése ilyen körülmények között mérsékelten ismert. Ez utóbbi kísérleti körülményeket viszont gyakran alkalmazzák kísérleti anyagvizsgálati módszerek, de ugyanúgy előfordulnak a modern technológiákban is.

Amint azt már említettem az ionporlasztási hozam meghatározására és az ionbombázás modellezésére léteznek különféle előrejelző (illesztő) és szimulációs módszerek is. Ezek folyamatosan fejlődnek és céljuk, hogy egyre pontosabb eredményeket adjanak egyre tágabb ionbombázási feltételek mellett. Ilyen közismert szimulációk: SRIM, TRIDYN és az Eckstein féle illesztés, stb. Mivel ezek erős, nem minden esetet jól modellező, közelítéseket alkalmaznak ezért egyes esetekben kísérleti ellenőrzésük elengedhetetlen.

A fentiekben összefoglaltak alapján munkám első felében az ionporlasztási hozam kísérleti meghatározást tűztem ki célul. A kísérleti meghatározásnál célom volt, hogy olyan módszert alkalmazzak, amely lehetőséget ad a porlasztás közben fellépő, a porlasztási hozam meghatározását ellehetetlenítő, mellékjelenségek visszaszorítására. Az irodalomból jól ismert módszerek ugyanis nem mindig adnak lehetőséget e mellékhatások együttes kiküszöbölésére.

A másik ionbombázás indukált folyamat, amit vizsgáltam a két szilárd anyag határán zajló atomi keveredés, vagy röviden ionkeverés. Ilyen anyaghatárok mindig vannak vékonyrétegekben és fontos szerepük van egyes vékonyréteg eszközök (optikai, félvezető, mechanikai) működésében, de ugyanakkor viselkedésük vizsgálata információt adhat az ionbombázás hatására lezajló termodinamikai és atomi folyamatokról is. Az ionbombázással a réteghatár átmenetek szélességét, az ott keletkező szilárd fázisokat befolyásolhatjuk. Ennek megfelelően ionbombázással az igényeknek megfelelően módosíthatjuk az átmenet szélességét ugyanakkor ionimplantációnál, ionbombázásos vágásnál károsító folyamatok is lehetnek.

Az általánosan alkalmazott Ga^+ ionbombázás roncsoló hatásainak vizsgálatával sok munka foglalkozik, de egy-két kivétellel nem találtam összefoglaló és kvantitatív leírásokat, pedig az Ga^+ ionbombázáson alapuló Fókuszált Ionsugár technika (FIB) alkalmazása igen elterjedt, talán a legtöbbet használt TEM mintakészítési módszer. Ezt a hiányt pótolva határoztam el a Ga^+ ionbombázás okozta roncsolódás vizsgálatát az általában vett ionkeveredés és a TEM mintakészítés szempontjából. Az előbbi feladatban, egy jól definiált réteghatár kiszélesedését vizsgáltam, míg az utóbbiban, kísérletileg megvizsgáltam a 20 keV Ga^+ , Ar^+ és CF_4^+ ionbombázás indukált roncsolódás mértékét.

A munkám céljául tűztem ki azt is, hogy megvizsgáljam az általánosan ismert ionbombázást modellező szimulációk alkalmazhatóságát a dolgozatban tárgyalt kísérleti körülmények mellett. A szimulációk alkalmazásának nagy előnye lenne ugyanis a hosszadalmas és drága kísérletekkel szemben. Feltételeztem, hogy a kísérletek és szimulációk eredményének összehasonlítása segíti a lejátszódó fizikai jelenségek megismerését és hozzájárulhat a szimulációk fejlesztéséhez is.

Alkalmazott módszerek

Kísérleti módszerek

A kísérletekhez az Auger Elektron Spektroszkópiai (AES) Mélységi Feltérképezés módszert alkalmaztam. Előnye a nagy mélységfelbontás és a felületi összetétel változásainak kvantitatív meghatározása. Az AES csak a vizsgált anyag legfelső 1 – 2 atomsornyi vastag (az Auger elektronok rugalmatlan szabad úthossza) rétegéről ad információt. Ezt a módszert ionporlasztással ötvözve lehetőségünk van a vizsgált anyag mélységbeli elemzésére. Nagyon fontos, hogy minden esetben az eredeti mélységbeli anyageloszlásra vagyunk kíváncsiak. Jó mélységi felbontást és a vizsgált anyag eredeti anyageloszlását csak megfelelő ionbombázási körülmények alkalmazásával kaphatunk. Megfelelő ionbombázási körülmény az, amikor kontrollálhatóak az ionbombázás hatásai. Visszaszorítható kell legyen az ionbombázás indukált roncsolódás és a felületi durvulás, mivel ez a két hatás lehetetlenné teszi a módszer alkalmazását. Szerencsére köszönhetően a több évtizedes fejlesztéseknek, melyeket Anton Zalar, Barna Árpád és Menyhárd Miklós vezettek be, lehetőség van ezek nagymértékű visszaszorítására. Megmutatták, hogy az ionbombázás közbeni mintaforgatás, a súrlódó ionbombázás és kis ionenergia energia (≤ 1 keV) alkalmazása nagymértékben csökkentik az említett káros jelenségek valószínűségét. Így lehetőség nyílt akár az 1 nm mélységi felbontás elérésére is.

Tudnunk kell azonban, hogy nyers kísérleti eredményeként csak a mért atomi koncentráció – porlasztási idő profilokat kapjuk. Minden esetben meg kell vizsgálni, hogy mennyire tér el a mért és valós atomi koncentráció eloszlás és a porlasztási időt át kell alakítanunk mélységgé. A valós atomi koncentráció eloszlás visszafejtésére Menyhárd Miklós „trial and error” módszerét alkalmaztam. A porlasztási idő – mélységgé való transzformációjára a munkám során kifejlesztett algoritmust alkalmaztam. Mivel az átalakításhoz szükség van a porlasztási hozam adatokra, ezért ugyanezen algoritmus fordított alkalmazásával meg tudtam határozni a vizsgált anyagok relatív porlasztási hozamát is.

Az ionbombázás indukált roncsolódást legszemléletesebb vizsgálni vékonyréteges rendszerek alkalmazásával. Ebben az esetben ugyanis az atomosan vékony réteghatárokon jól érzékelhetőek az ionindukált atomi mozgások. Mivel a fent leírt módszer nagy mélységi felbontást tesz lehetővé ezért a 20 és 30 keV ionbombázás roncsoló hatását is ezzel a módszerrel vizsgáltam.

Az anyagokat vékonyréteg (-rétegrendszer) formájában vizsgáltam. Minden esetben szükség volt a vizsgált vékonyréteg rendszer kezdeti szerkezetének vizsgálatára. A porlasztási

hozamok meghatározásánál a valós rétegvastagságok meghatározása igen fontos. Erre a feladatra legalkalmasabbnak az osztályunkon lévő Philips CM20 200kV (0.27 nm pontfelbontás, 0.14 nm rácsfelbontás), illetve egy JEOL3010 300kV (0.17 nm pontfelbontás, 0.14 nm rácsfelbontás) gyorsító feszültségű Transzmissziós elektronmikroszkópokat (TEM) találtam. A minták és a felvételek elkészítésében kollégáim segítettek.

Kiegészítésként egyes indokolt esetekben szükség volt megvizsgálni az ionbombázás által esetlegesen létrehozott felületi morfológiát (érdeességet). Mivel nanométeres nagyságrendű felületi durvaság volt várható, ezért erre a vizsgálatra az Atomi erőmikroszkóp (AFM) volt a legalkalmasabb. A módszer nagy előnye, hogy szinte atomi felbontással érzékeli a felületi egyenetlenségeket és képi megjelenítést is ad.

A felület durvaságát az AFM-el mért felületi vonalprofillal és a vonalprofilból meghatározott négyzetes középmagasság (RMS) értékekkel jellemeztem.

Szimulációk

A munkám keretén belül két ionbombázás által okozott hatást vizsgáltam: a porlasztást és az atomi keveredést réteges szerkezeteken. A vizsgált folyamatok előrejelzésére két általánosan ismert BCA (páros ütközések közelítés) közelítésre épülő Monte Carlo szimulációs programot (kódot) alkalmaztam. A porlasztási hozam számítógépes meghatározására a J. F. Ziegler, M.D. Ziegler és J. P. Biersack által fejlesztett SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) programot használtam. Az ionindukált atomi keveredés leírására viszont a W. Möller és W. Eckstein által kifejlesztett dinamikusán változó összetételű céltárgyra alkalmazható TRIDYN nevű kódot alkalmaztam.

Tézisek

1. Kifejlesztettem egy algoritmust, amellyel az Auger elektron spektroszkópiai mélységi feltérképezéssel kapott eredményekből meg lehet határozni az anyagok relatív porlasztási hozamát. A kifejlesztett algoritmus alkalmazásával meghatároztam C/Ni [s1, s4], Si/Cr [s2, s3], Au/Si [s4], C/Ta [s4-s6] relatív porlasztási hozamokat sűrűlódó ionsugár beesési szögtartományban, amiket összehasonlítottam az általánosan ismert TRIM.SP kódú szimuláció által számolt értékekkel. Ebből megállapítottam, hogy az alkalmazott kísérleti paraméterek mellett ez a szimuláció nem alkalmazható a porlasztási hozamok előrejelzésére. Következésképpen, a munkában alkalmazott kísérleti körülményekhez hasonló feltételek mellett javasolt a TRIM.SP szimuláció legalább szűrőpróba szerű kísérleti ellenőrzése.
2. A 30 keV energiájú 5° beesési szögű fókuszált Ga^+ ionbombázás hatását vizsgáltam az iondózis függvényében 25 – 820 ion/nm² tartományban Si/Cr réteghatár átmenetre. Azt találtam, hogy a besugárzás egy erősen kevert, jól elkülöníthető réteget eredményez az első (felülethez legközelebbi) Si/Cr rétegátmenet helyén. A kevert réteg dózistól független éles határátmenettel csatlakozik a tiszta Cr réteghez. Tehát egy új típusú nem szokványos hibafüggvény szerű réteg kialakulást figyeltem meg. A kialakult kevert réteg és a tiszta Cr réteg közötti éles határátmenet létezését XTEM vizsgálatokkal is igazoltam. Az ismert ballisztikus modelleken alapuló dinamikus TRIDYN szimuláció nem írja le a tapasztalt keveredési mechanizmust [s7].
3. Meghatároztam a különböző ionfajták által okozott, a felülettől viszonylag távoli, réteghatár átmenet kiszélesedést a TEM minta kialakításának megfelelő ionbombázási paraméterek mellett, az eltávolított rétegvastagság függvényében. Megállapítottam, hogy a kevert réteg kiszélesedése Ga^+ ionok esetében volt a legnagyobb és CF_4^+ ionok besugárzása esetében a legkisebb. A Ga^+ ionbesugárzás 5° beesési szög mellett nagyobb kevert réteg vastagságot eredményezett, mint a 65° beesési szög alatt érkező ionbesugárzás. A TRIDYN szimulációval az Ar^+ ionbombázás hatásnak jellegét sikerült leírni, míg a Ga^+ ionbombázás hatását teljesen rosszul írta le a modell [s8].

A tézisek alapjául szolgáló közlemények

- [s1] A. Barna, M. Menyhard, **L. Kotis**, Gy.J. Kovacs, G. Radnoczi, A. Zalar and P. Panjan: *Unexpectedly high sputtering yield of carbon at grazing angle of incidence ion bombardment*, Journal of Applied Physics 98, p. 24901, 2005
- [s2] **L. Kotis**, M. Menyhard, L. Toth, A. Zalar, P. Panjan: *Determination of relative sputtering yield of Cr/Si*, Vacuum **82**, p. 178, 2008
- [s3] **L. Kotis**, M. Menyhard, A. Zalar, P. Panjan: Angular dependence of relative sputtering yield of chromium to silicon, 11th Joint Vacuum Conference, poster session ref. P2, Prague, 2006
- [s4] **L. Kotis**, M. Menyhard, A. Zalar: Relative sputtering yield determination by means of Auger electron spectroscopy depth profiling, 12th Joint Vacuum Conference, 10th European Vacuum Conference, 7th Annual Meeting of the German Vacuum Soc., poster session ref. P31, Balatonalmádi, Hungary, 2008
- [s5] **L. Kotis**, M. Menyhard, A. Sulyok, G. Sáfrán, A. Zalar, P. Panjan: *Determination of the relative sputtering yield of carbon to tantalum by means of Auger electron spectroscopy depth profiling*, Surface and Interface Analysis 41, p. 799, 2009
- [s6] L. Zommer, A. Jablonski, **L. Kotis**, Gy. Safran, M. Menyhárd: *Simulation and measurement of AES depth profile; a case study for C/Ta/C system*, Surface Science 604, p. 633, 2010
- [s7] A. Barna, **L. Kotis**, J. L. Labar, Z. Osvath, A. L. Toth, and M. Menyhard, A. Zalar and P. Panjan: *Ion beam mixing by focused ion beam*, Journal of Applied Physics 102, p. 053513, 2007
- [s8] A. Barna, S. Gurban, **L. Kotis**, A. L. Toth, M. Menyhard: *Ion mixing at 20 keV: A comparison of the effects of Ga⁺, Ar⁺ and CF₄ + ion irradiation*, Ultramicroscopy 109, p. 129, 2008

Közvetve kapcsolódó közlemények

- [1] P. Süle, M. Menyhard, L. Kotis, J. Labar, W. F. Egelhoff Jr.: *Asymmetric transient enhanced intermixing in Pt/Ti*, Journal of Applied Physics 101, p. 043502, 2007
- [2] P. Süle, L. Kotis, L. Toth, M. Menyhard, W.F. Egelhoff Jr.: *Asymmetric intermixing in Co/Ti bilayer*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266, p. 904, 2008

- [3] L. Zommer, A. Jablonski, L. Kotis, M. Menyhard: *Monte Carlo calculation of backscattering factor for Ni-C multilayer system*, Journal of Physics D: Applied Physics 41, p. 155312, 2008
- [4] A. Barna, L. Kotis, J. Lábár, Z. Osváth, A. L. Tóth, M. Menyhard, A. Zalar, P Panjan, *Producing metastable nanophase with sharp interface by means of focused ion beam irradiation*, Journal of Applied Physics 105, p. 044305, 2009
- [5] A. Barna, L. Kotis, J. Labar, A. Sulyok, A. L. Toth, M. Menyhard and Peter Panjan: *Growing imbedded Ni₃C-rich layer with sharp interfaces by means of ion beam mixing of C/Ni layers*, Journal of Physics D: Applied Physics 44, p. 125405, 2011